

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①⑪ N° de publication : **2 664 282**
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②① N° d'enregistrement national : **91 08659**

⑤① Int Cl⁵ : C 08 J 7/06, 3/28, 7/12; C 08 L 27:06

①② **DEMANDE DE BREVET D'INVENTION**

A1

②② Date de dépôt : 08.07.91.

③⑦ Priorité : 09.07.90 BE 9000701.

④③ Date de la mise à disposition du public de la
demande : 10.01.92 Bulletin 92/02.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche : *Le rapport de recherche n'a pas été
établi à la date de publication de la demande.*

⑥⑦ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦① Demandeur(s) : SOLVAY & CIE (Société Anonyme)
— BE.

⑦② Inventeur(s) : Temple James.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire : Solvay & Cie (Société Anonyme).

⑤④ Procédé pour rendre hydrophile la surface d'articles en résines à base de chlorure de vinyle.

⑤⑦ On soumet la surface à un traitement d'oxydation superficielle, on enduit la surface oxydée d'une couche d'une solution aqueuse d'un silane monomère comportant un atome d'azote en position gamma et on élimine ensuite l'eau de la couche enduite.

Le procédé convient notamment pour traiter des plaques ondulées utilisées pour la réalisation de serres en vue d'éliminer les problèmes dus aux condensations d'eau et à la chute de gouttes d'eau qui en découle.

FR 2 664 282 - A1



Procédé pour rendre hydrophile la surface d'articles
en résines à base de chlorure de vinyle.

Cas S 90/19

SOLVAY & Cie (Société Anonyme)

La présente invention concerne un procédé pour rendre hydrophile la surface d'articles en résines à base de chlorure de vinyle.

5 Les résines à base de chlorure de vinyle, compte tenu de leur prix, de leur facilité de mise en oeuvre et de leurs excellentes propriétés, sont utilisées de longue date pour la production de nombreux articles.

10 Il est toutefois bien connu que ces résines et en particulier le polychlorure de vinyle présentent un caractère hydrophobe. Ainsi la tension superficielle du polychlorure de vinyle est de l'ordre de 33 mN/m et en conséquence ce produit n'est pas mouillable. Cette caractéristique, qui dans de nombreux cas d'utilisation peut se révéler intéressante peut, par contre, dans
15 souhaitables. Ainsi, par exemple, lorsqu'on réalise des plaques ondulées en polychlorure de vinyle et qu'on utilise celles-ci pour la réalisation de serres, on constate que l'humidité régnant dans ces enceintes se condense sur la face intérieure des plaques sous forme de gouttes qui tombent sur les plantes cultivées et
20 risquent de les endommager.

Pour éviter cet inconvénient, on peut, certes, pulvériser un agent tensio-actif sur la face interne des plaques mais cette solution se révèle astreignante, coûteuse et d'efficacité limitée dans le temps.

25 Une autre solution envisageable consiste à effectuer un traitement oxydant superficiel tel que, par exemple, un traitement Corona, un traitement à la flamme oxydante ou un traitement de fluoration sur la face interne des plaques. Il est toutefois apparu que ces types de traitement peuvent, certes,
30 améliorer la mouillabilité mais que leur efficacité dans le temps

dépend de facteurs tels que la température, l'humidité, etc. et, en général, va en s'amenuisant parfois très rapidement.

Une dernière solution envisageable peut consister à appliquer sur la face interne des plaques une couche d'un
5 matériau hydrophile économiquement acceptable. Toutefois, il a été généralement constaté que les enduits testés soit se révèlent insuffisamment efficaces ou encore insuffisamment adhérent sur les surfaces traitées.

Après de nombreux essais, la demanderesse est néanmoins
10 parvenue à mettre au point un procédé efficace et durable pour rendre hydrophile la surface d'articles en résines à base de chlorure de vinyle.

La présente invention concerne, dès lors un procédé pour rendre hydrophile la surface d'articles en résines à base de
15 chlorure de vinyle qui se caractérise en ce qu'on soumet la surface à un traitement d'oxydation superficielle, en ce qu'on enduit la surface oxydée d'une couche d'une solution aqueuse d'un silane monomère comportant un atome d'azote en position gamma et en ce qu'on élimine ensuite l'eau de la couche enduite.

20 Par résines à base de chlorure de vinyle, on entend désigner les homopolymères du chlorure de vinyle ainsi que les copolymères du chlorure de vinyle contenant au moins 70 % en poids d'unités dérivées du chlorure de vinyle, le ou les comonomère(s) utilisé(s) pour la production de ces derniers étant choisi(s)
25 dans le groupe formé par les oléfines telles que l'éthylène, le propylène et le styrène et les esters vinyliques, acryliques ou méthacryliques tels que l'acétate de vinyle et les acrylates et méthacrylates d'alkyle. En règle générale, la préférence est toutefois accordée aux résines à base d'homopolymères du chlorure
30 de vinyle ces résines pouvant évidemment contenir des additifs tels que notamment des stabilisants.

Dans le procédé conforme à l'invention, il est impératif de soumettre d'abord la surface de l'article en résines à base chlorure de vinyle à un traitement d'oxydation superficielle. En
35 effet, si on omet ce prétraitement, on constate que l'adhérence de l'enduit déposé par la suite se révèle insuffisante. Par

contre, le recours à un tel prétraitement conduit à des enduits dont l'adhérence est excellente dans le temps.

Le traitement d'oxydation superficielle peut être soit un traitement Corona, ou un traitement à la flamme oxydante ou
5 encore un traitement d'oxyfluoration.

Les traitements Corona et à la flamme oxydante sont d'utilisation courante dans le domaine de la mise en oeuvre des matières plastiques et il n'est donc pas nécessaire de les détailler. En cas de besoin, on peut d'ailleurs se référer
10 notamment aux brevets US-A-2648097, US-A-2683894 et US-A-3142630 et à la demande de brevet japonais 73/29316 qui concernent ces techniques.

Le traitement d'oxyfluoration est de préférence réalisé en faisant passer l'article à température ambiante dans une enceinte contenant un mélange d'air et de fluor dans des proportions en
15 poids de 97/3 à 90/10, le temps de séjour dans l'enceinte étant de 1 à 3 minutes. Pour réaliser ce traitement, on peut notamment utiliser le dispositif décrit dans la demande de brevet européen EP-A-0214635.

Le silane monomère utilisé pour réaliser la solution aqueuse d'enduction peut avantageusement être choisi dans le groupe formé par les 3-aminoalkyltrialcoxysilanes et les N-(2-aminoalkyl-3-
-aminoalkyl)-trialcoxysilanes, le 3-aminopropyltriéthoxysilane et le N-(2-aminoethyl-3-aminopropyl)-triméthoxysilane étant
20 préférés.

Il a, en effet, été constaté que les silanes susmentionnés, du fait de la présence d'un atome d'azote en position gamma permettent la production de solutions aqueuses d'enduction qui se caractérisent par une stabilité remarquable.

La concentration de silane monomère dans la solution aqueuse d'enduction est généralement comprise entre 0,05 et 1 gramme par litre et, de préférence, entre 0,1 et 0,5 gramme par litre, la
30 quantité de solution déposée pouvant varier entre 10 et 150 g/m² et, de préférence entre 20 et 100 g/m².

Après enduction des articles, il convient d'éliminer l'eau contenue dans la solution d'enduction. Cette élimination peut
35

être réalisée en faisant passer les articles enduits au travers d'une étuve ventilée ou encore au travers d'un four équipé d'éléments de chauffage radiants appropriés.

5 Dans le cas de la production de plaques ondulées, impliquant l'extrusion d'une plaque plane et la mise en forme en continu de la plaque par passage au travers d'une ondulatrice, le procédé de traitement selon l'invention peut avantageusement être appliqué juste en amont de l'étape de mise en forme.

10 Il est, par ailleurs, bien évident que le procédé conforme à l'invention ne doit pas être strictement limité au traitement de plaques ondulées mais qu'il peut être exploité pour le traitement de tout article dont la surface doit être rendue hydrophile de façon durable.

15 Le procédé conforme à l'invention est, en outre, illustré par les exemples de réalisation pratique qui suivent.

Exemple 1

20 Une plaque de polychlorure de vinyle de 1,4 mm d'épaisseur est d'abord traitée sur un appareillage de décharge Corona CAS commercialisé par Ahlbrandt System GmbH dans les conditions suivantes :

Vitesse de défilement	: 20 m/min.
Température	: 25°C
Puissance	: 2,2 kW
Fréquence	: 20 kHz
25 Distance entre électrodes	: 2,4 mm

Après ce traitement, on constate que la tension superficielle de la plaque est de 46-48 mN/m.

30 La plaque traitée est ensuite enduite par une solution aqueuse de 3-aminopropyltriéthoxysilane (concentration : 0,05 g/l) à raison de 40 g de solution par mètre carré.

La plaque enduite est enfin séchée par passage dans une étuve ventilée maintenue à 80°C.

35 Après séchage, on constate que l'enduit déposé adhère parfaitement sur la plaque même après une exposition prolongée dans de l'eau et que la tension superficielle de la face traitée de la plaque s'élève à plus de 56 mN/m. On remarque, dès lors,

que la plaque est parfaitement mouillable et ce de façon durable.

Exemple 2

On soumet une plaque de polychlorure de vinyle de 1,4 mm d'épaisseur à un traitement d'oxyfluoruration par passage dans une installation telle que décrite dans la demande de brevet européen 0214635, les conditions de traitements étant :

Température : 25°C

Durée : 2 min.

Milieu réactif : 5 % F₂, 95 % air

Après ce traitement, on constate que la tension superficielle de la plaque s'élève à 46-48 mN/m.

La plaque traitée est ensuite enduite par une solution aqueuse de N-(2-aminoéthyl-3-aminopropyl)-triméthoxysilane (concentration : 0,05 g/l) à raison de 40 g de solution par mètre carré.

La plaque enduite est enfin séchée par passage dans une étuve ventilée maintenue à 80°C.

Après séchage, on constate que l'enduit déposé adhère parfaitement sur la plaque même après une exposition prolongée dans de l'eau et que la tension superficielle de la face traitée de la plaque s'élève à plus de 56 mN/m. On remarque, dès lors, que la plaque est parfaitement mouillable et ce de façon durable.

Exemple 3R

A titre d'essai comparatif, on opère comme dans l'exemple 1 mais en omettant l'étape de traitement Corona.

On constate, après séchage de l'enduit, que celui-ci n'adhère pas de façon satisfaisante sur la plaque de polychlorure de vinyle.

R E V E N D I C A T I O N S

- 1 - Procédé pour rendre hydrophile la surface d'articles en résines à base de chlorure de vinyle caractérisé en ce qu'on soumet la surface à un traitement d'oxydation superficielle, en
5 ce qu'on enduit la surface oxydée d'une couche d'une solution aqueuse d'un silane monomère comportant un atome d'azote en position gamma et en ce qu'on élimine ensuite l'eau de la couche enduite.
- 2 - Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que
10 le silane monomère est le 3-aminopropyltriéthoxysilane.
- 3 - Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que le silane monomère est le N-(2-aminoéthyl-3-aminopropyl)-tri-méthoxysilane.
- 4 - Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que
15 le traitement d'oxydation superficielle consiste en un traitement Corona.
- 5 - Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que le traitement d'oxydation superficielle consiste en un traitement à la flamme oxydante.
- 6 - Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que
20 le traitement d'oxydation superficielle consiste en un traitement d'oxyfluoration.
- 7 - Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que la concentration de silane monomère dans la solution aqueuse
25 d'enduction est comprise entre 0,05 et 1 gramme par litre.
- 8 - Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que la quantité de solution déposée est comprise entre 10 et 150 g par mètre carré.

- 7 -

9 - Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que l'élimination de l'eau est obtenue par passage de l'article au travers d'une étuve ventilée.

5 10 - Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que l'élimination de l'eau est obtenue par passage de l'article dans un four équipé d'éléments de chauffage radiants.

PUB-NO: FR002664282A1
DOCUMENT-IDENTIFIER: FR 2664282 A1
TITLE: Process for making
hydrophilic the surface of
articles made of resins
based on vinyl chloride
PUBN-DATE: January 10, 1992

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
JAMES, TEMPLE	N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
SOLVAY	BE

APPL-NO: FR09108659
APPL-DATE: July 8, 1991

PRIORITY-DATA: BE09000701A (July 9, 1990)

INT-CL (IPC): C08J003/28 , C08J007/06 ,
C08J007/12 , C08L027/06

EUR-CL (EPC): C08J007/12 , C08J007/16

ABSTRACT:

The surface is subjected to a surface

oxidation treatment, the oxidised surface is coated with a layer of an aqueous solution of a monomeric silane containing a nitrogen atom in the gamma position and the water is then removed from the coated layer.

The process is suitable in particular for treating corrugated sheets used in the manufacture of greenhouses (glass houses) with a view to removing problems due to water condensation and to the fall of water drops which results therefrom.